

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-215865

(43)Date of publication of application : 27.08.1996

(51)Int.Cl.	B23K 26/00	B32B 15/08	B32B 18/00
	B32B 27/16	B32B 27/30	B32B 33/00
	B41M 5/26		

(21)Application number : 07-051940 (71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND
LTD

(22)Date of filing : 16.02.1995 (72)Inventor : HARADA AKIRA
HATTORI YASUHIRO
NISHIMURA AKIRA

(54) FLUORORESIN COATED MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a fluororesin coated material obtd. by forming physical ruggedness, etc., or ruggedness by coating parts on a fluororesin coated material or forming bright patterns (graduations, characters, graphics, ornamental patterns and their combinations, etc.) without degrading the non-tacky adhesiveness of a fluororesin coating layer and adhesiveness to a base material and a production method thereof.

CONSTITUTION: The patterns formed by discoloring the fluororesin of irradiated parts are formed by irradiating a base material consisting of metal or ceramics with a laser beam of a wavelength having substantially no absorption at the fluororesin and having absorption at this base material on the surface of the fluororesin coating layer of the fluororesin coated material formed with the fluororesin coating layer on the base material. The patterns are formed on the fluororesin coated material formed with the fluororesin coating layer on the base material consisting of the metal or ceramics by irradiating this material with the laser beam of the wavelength having substantially no absorption at the fluororesin and having absorption at the base material, thereby discoloring the fluororesin of the irradiated parts.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-215865

(43) 公開日 平成8年(1996)8月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 3 K 26/00			B 2 3 K 26/00	B G
B 3 2 B 15/08 18/00 27/16	1 0 2	7148-4F	B 3 2 B 15/08 18/00 27/16	1 0 2 B C
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-51940

(22) 出願日 平成7年(1995)2月16日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 原田 章

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 服部 康弘

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 西村 昭

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 弗素樹脂被覆物及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 弗素樹脂被覆物に、物理的な凹凸やコーティング部による凹凸などを形成したり、あるいは弗素樹脂被覆層の非粘着性や基材に対する接着性を低下させることなく、鮮明な模様（目盛り、文字、図形、装飾模様、これらの組み合わせ等）を形成した弗素樹脂被覆物、及びその製造方法を提供すること。

【構成】 金属またはセラミックスからなる基材上に弗素樹脂被覆層が形成された弗素樹脂被覆物において、弗素樹脂被覆層表面に、弗素樹脂には殆ど吸収がなく、基材には吸収がある波長のレーザー光の照射により、照射部の弗素樹脂を変色させた模様が形成されていることを特徴とする弗素樹脂被覆物。金属またはセラミックスからなる基材上に弗素樹脂被覆層が形成された弗素樹脂被覆物に、弗素樹脂には殆ど吸収がなく、基材には吸収がある波長のレーザー光を照射して、照射部の弗素樹脂を変色させて模様を形成することを特徴とする弗素樹脂被覆物の製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属またはセラミックスからなる基材上に弗素樹脂被覆層が形成された弗素樹脂被覆物において、弗素樹脂被覆層表面に、弗素樹脂には殆ど吸収がなく、基材には吸収がある波長のレーザー光の照射により、照射部の弗素樹脂を変色させた模様が形成されていることを特徴とする弗素樹脂被覆物。

【請求項 2】 レーザー光がパルス発振光である請求項 1 記載の弗素樹脂被覆物。

【請求項 3】 金属またはセラミックスからなる基材上に弗素樹脂被覆層が形成された弗素樹脂被覆物に、弗素樹脂には殆ど吸収がなく、基材には吸収がある波長のレーザー光を照射して、照射部の弗素樹脂を変色させて模様を形成することを特徴とする弗素樹脂被覆物の製造方法。

【請求項 4】 レーザー光がパルス発振光である請求項 3 記載の弗素樹脂被覆物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、弗素樹脂被覆層に模様を形成した弗素樹脂被覆物及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、レーザー光の照射により照射部の弗素樹脂そのものを変色させて模様を形成した弗素樹脂被覆物及びその製造方法に関する。なお、本発明において、模様とは、各種紋様のはか、目盛り、文字、図形、装飾模様、これらの組み合わせ等を総称するものとする。

【0002】

【従来の技術】弗素樹脂被覆物は、例えば、炊飯器の内釜、鍋、フライパンなど広範な用途に使用されているが、用途によっては、目盛りや文字、装飾模様などを形成することが要求されている。例えば、炊飯器の内釜には、通常、水位線などの目盛りや文字が表示されている。従来、弗素樹脂被覆物に、目盛りや文字等を表示する方法として、(1)弗素樹脂被覆物に、目盛りや文字等の形をした金型を用いて、プレス加工により物理的に凹凸を設ける方法、(2)予め物理的に凹凸を設けた基材に、弗素樹脂被覆を行う方法、(3)物理的に設けた凹部に、被覆弗素樹脂とは異なる色の弗素樹脂を埋め込む方法、(4)凹凸のない平坦な弗素樹脂被覆層上に、異なる色の弗素樹脂をコーティングして装飾や目盛り、文字等を形成する方法(特開昭 61-181573 号公報、特公平 5-72807 号公報など)、(5)酸化チタンなどの酸化数が変わることによって色調が変化する金属酸化物または金属水酸化物を含有させた弗素樹脂被覆物に、目盛りや文字等の形状の穴を形成したマスクを介してエキシマレーザーを照射し、照射部の色を変化させてマーキングを行う方法(特開平 6-100716 号公報)などが提案されている。

【0003】しかしながら、上記(1)及び(2)の方法は、目盛りや文字等の表示が凹凸による陰影だけであ

2

るため、表示自体が見にくく、しかも、凹部が汚れ易く、炊飯ジャー等では清掃が不便である。また、上記

(1)の方法では、プレス加工による凹凸部の作製時に、該凹凸部の弗素樹脂被覆層部分が非常に大きな曲率で変形するため、弗素樹脂被膜が延伸され、基材との界面剥離や被膜のピンホール、クラック等が発生し易いという問題がある。上記(3)の方法は、色の異なる弗素樹脂を凹部に埋め込むため、工程が複雑で工業的に有利な方法ではなく、さらに、形成された表示が汚れたり、黄ばみが生じ易いという問題がある。

【0004】上記(4)の方法は、コーティングにより形成された目盛りや文字等の模様が最外層にあるため、模様が摩耗により消滅し易いという問題がある。目盛りや文字等の模様の上に弗素樹脂の保護層を設けても、段差が生じるため、やはり模様が摩滅し易い。この(4)の方法では、そもそも弗素樹脂被覆層と強く接着し、かつ、コーティングの際に滲んだりかすれたりすることのない弗素樹脂塗料の調製や入手が困難である。さらに、この(4)の方法は、複雑な形状に成型された弗素樹脂被覆物に対して適用することが事実上できない。そこで、(4)の方法では、通常、平板上の弗素樹脂被覆物に、異なる色の弗素樹脂をコーティングして模様を形成してからプレス加工しているが、プレス加工の精度が充分でない場合には、目盛りや文字等の模様が変形する。

【0005】上記(5)の方法は、弗素樹脂被覆層上の目盛りや文字等の表示面に凹凸ができないため、摩耗や汚れの問題がなく、色の差も見やすいが、弗素樹脂中に酸化チタン等を多量に混合する必要があるため、弗素樹脂が本来有している非粘着性が低下するおそれがある。そこで、上記(5)の方法では、非粘着性を確保するため、エキシマレーザー光を照射してマーキングした後、さらに、その上に実質的に弗素樹脂だけからなる層を被覆しているが、このような方法は、酸化チタン等の使用による原料コスト高に加えて、付加的な工程によるコストアップが避けられない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、弗素樹脂被覆物に、物理的な凹凸やコーティング部による凹凸などを形成したり、あるいは弗素樹脂被覆層の非粘着性や基材に対する接着性を低下させることなく、鮮明な模様(目盛り、文字、図形、装飾模様、これらの組み合わせ等)を形成した弗素樹脂被覆物、及びその製造方法を提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、金属またはセラミックスからなる基材上に弗素樹脂被覆層が形成された弗素樹脂被覆物に、弗素樹脂には殆ど吸収がなく、基材には吸収がある波長のレーザー光を照射すると、照射部の弗素樹脂自体が無色から黒色に変化し、無色-黒のコントラストが鮮やかな模様を形成することを見いだした。

【0007】したがって、弗素樹脂被覆物の弗素樹脂被覆層上に、目盛りや文字等の所定の形状の穴を形成したマスクを介して、YAGレーザーなどの特定波長のレーザー光を照射すると、穴の形状に照射された照射部の弗素樹脂のみが変色し、所望の模様が形成される。マスクを用いずに、レーザー光を所定の形状にスキャンしてもよい。本発明の方法により形成された模様は、鮮明で見やすいことに加えて、弗素樹脂被覆層の平坦性を損なうことがないため、耐磨耗性や耐汚染性に優れており、しかも、弗素樹脂が本来有している非粘着性を損なうことがない。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、金属またはセラミックスからなる基材上に弗素樹脂被覆層が形成された弗素樹脂被覆物において、弗素樹脂被覆層表面に、弗素樹脂には殆ど吸収がなく、基材には吸収がある波長のレーザー光の照射により、照射部の弗素樹脂を変色させた模様が形成されていることを特徴とする弗素樹脂被覆物が提供される。また、本発明によれば、金属またはセラミックスからなる基材上に弗素樹脂被覆層が形成された弗素樹脂被覆物に、弗素樹脂には殆ど吸収がなく、基材には吸収がある波長のレーザー光を照射して、照射部の弗素樹脂を変色させて模様を形成することを特徴とする弗素樹脂被覆物の製造方法が提供される。

【0009】以下、本発明について詳述する。本発明では、従来公知の弗素樹脂被覆物を使用することができる。弗素樹脂被覆物は、深鍋等の所定形状に成形加工されたものであっても、あるいは、プレス加工される前の円板状などであってもよい。基材の材質としては、アルミニウム、ステンレス等の金属、及びセラミックス類が用いられる。アルミニウム基材としては、アルミニウム板の表面を電氣的にエッチングして微細な凹凸を設けたものが好ましい。エッチングにより、基材と弗素樹脂とが物理的に強力に接着する。エッチングに替えて、あるいはエッチングと共に、アルミニウム基材にプライマー処理を行ってもよい。ステンレス基材は、通常、プライマーを用いて弗素樹脂を接着させる方法が好ましい。勿論、アルミニウム基材と同様に、ステンレス基材の表面をエッチングしてもよい。セラミックス基材の場合には、通常、プライマー処理を行う。

【0010】弗素樹脂被覆層を形成するための弗素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン／エチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（CTFE）、及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

弗素樹脂被覆層は、常法により、弗素樹脂塗料を基材面上にコーティングし、乾燥後、焼結することにより形成することができる。例えば、炊飯器内釜を作成するには、一般に、アルミニウムやステンレス等の金属円板の表面をブラスト、電解エッチング、化学エッチング等により粗面化処理し、あるいはプライマー塗装処理をした後、弗素樹脂塗料をコーティングし、乾燥後、焼結して弗素樹脂被覆金属円板を作成し、次いで、これを容器の形状にプレス加工する。

10 【0011】本発明では、弗素樹脂被覆物の該弗素樹脂被覆面に、弗素樹脂には殆ど吸収がなく、基材には吸収がある波長のレーザー光を照射して、照射部の弗素樹脂自体を変色させて模様を形成する点に特徴を有する。前記の特開平 6-100716号公報に開示されている方法では、エキシマレーザー光の照射により変色する酸化チタンなどの金属酸化物または金属水酸化物を弗素樹脂中に配合しているが、本発明の方法では、このような色

20 【0012】弗素樹脂には殆ど吸収がなく、金属やセラミックスなどの基材には吸収がある波長のレーザー光としては、例えば、波長 $1.06\mu\text{m}$ で発振するNd³⁺、YAGレーザー等が挙げられる。また、レーザー光の中でも、パルス発振光は、連続発振光に比べて、基材表面やレーザー光照射部近傍のみにエネルギーを与えることから、基材の温度上昇や、非照射部と照射部との境界のぼやけ等が抑制できるので、本発明のマーキングに用いるレーザー光として好適である。

30 【0013】このような特定波長のレーザー光を照射すると、弗素樹脂被覆層の照射部のみが無色から黒色に変化し、その無色と黒のコントラストは鮮明である。レーザー光の照射により、目盛りや文字等の模様を形成するには、例えば、レーザー光を通さない銅箔に所望の目盛りや文字等の模様の形に穴を形成したものをマスクとして用い、該マスクを弗素樹脂被覆層の表面に置いて、その上からレーザー光を照射する方法、あるいは、レーザー光を目盛りや文字等の形にスキャンして照射する方法などがある。レーザー光の照射エネルギーや照射時間等の条件は、弗素樹脂被覆層が劣化しない範囲内において、弗素樹脂の種類や所望のコントラストの強さ等に応じて、適宜実験的に定めることができる。弗素樹脂被覆層の照射部が変色する理由としては、弗素樹脂被覆層を通過したレーザー光が基材に吸収され、積層界面が高

40 50 【0014】本発明の方法は、弗素樹脂自体の色の变化を利用するため、目盛りや文字等の模様を形成するのに物理的な凹凸やコーティング部による凹凸を形成する必要がない。したがって、模様が形成された部分とそれ以外の部分とで凹凸の差が出ないため、使用中に模様が摩滅したり、汚れの原因になることはない。また、レーザ

一光の照射による非素樹脂の色の変化が、無色から黒へという色彩の大きく異なる変化であるため、形成された模様が鮮明で見やすいという特徴がある。

【0015】さらに、本発明の方法によれば、レーザー光が照射された非素樹脂の部分が変色するだけで、非粘着性などの非素樹脂本来の特性が保持されるため、形成された模様の上にさらに非粘着性の被覆層を設ける必要がない。基材と非素樹脂被覆層との間の接着力も、レーザー光照射前の水準が保持されている。本発明の方法は、円板等の平板状の非素樹脂被覆物に適用することができるだけでなく、鍋等の容器状の形状に成形した非素樹脂被覆物に対しても適用することができる。本発明の方法を容器状の形状に成形した非素樹脂被覆物に適用すれば、プレス成形に伴う目盛りや文字等の表示の変形を避けることができる。

【0016】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。被覆物の性能評価方法は、以下のとおりである。

(1) 剥離強度

市販のFEPシートを非素樹脂被覆面に熱融着した後、1cmの幅で180°方向に剥離し、その時の引き剥し力を剥離強度(単位: kg/cm)とした。

(2) 基盤目試験

非素樹脂被覆面にJIS K5400-1990, 8, 5, 2に規定された基盤目100マスを作成し、この面にセロテープ【ニチバン(株)製】を十分に密着させ、直ちに引き剥す。新しいセロテープを用いて、この操作を40回行い、100マス中何マスが残存したかを評価した(単位: %)。

(3) 対水接触角

協和界面科学(株)製の接触角計(CA-A)を用い、液滴法にて水との接触角(単位: 度)を測定した。
<性能評価の基準値>市販の炊飯ジャー内釜に被覆されている非素樹脂被覆層は、剥離強度が1.5kg/cm以上で、基盤目試験が100%であれば、充分に実用に耐える接着力を有すると評価される。また、対水接触角は、105°以上あれば、炊飯ジャー内釜としての非粘着性は充分であると評価される。

【0017】【実施例1】基材として、板厚1.2mmのアルミニウム合金板(神戸製鋼(株)製ASB材)を用いた。まず、このアルミニウム合金板を陽極として、塩化アンモニウム水溶液中、25クーロン/cm²の電気量で電気化学的エッチング処理を行い、アルミニウム合金板の表面に微細な凹凸を形成させた。アルミニウム合金板のエッチング処理面に、ダイキン工業(株)製の非素樹脂塗料(ポリフロンD1-F:PFA)をコーティングし、150℃で10分間加熱して乾燥させた後、420℃で20分間焼結した。得られた膜の特性を下記

に示す。

- ①膜厚 : 20μm
- ②剥離強度 : 2.1kg/cm
- ③基盤目試験 : 100%残存
- ④対水接触角 : 116°

【0018】次に、図1に示す穴2を設けた銅箔製マスク1を非素樹脂被覆物3の表面に密着させ、下記の条件でYAGレーザー光を照射した。

- 波長 : 1.06μm
- パルス幅 : 20ps
- パルスエネルギー : 25mJ/パルス
- 周波数 : 10Hz
- ビーム径 : 6mm
- 照射時間 : 100秒間

【0019】照射後に銅箔製マスク1を取り去ると、図2に示すように、該マスクの穴2に対応する非素樹脂被覆物3の面4が照射により黒色化していた。YAGレーザー照射部の特性は、下記の通りであった。

- ①膜厚 : 20μm
- ②剥離強度 : 2.1kg/cm
- ③基盤目試験 : 100%残存
- ④対水接触角 : 115°
- ⑤非照射部の色 : 白色
- ⑥照射部の色 : 黒色

上記の結果から、基材に対する非素樹脂被覆物の接着性や対水接触角などの特性を損なうことなく、模様を形成できることが分かる。

【0020】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、非素樹脂被覆物(平板状または容器状)に、凹凸を形成したり、非素樹脂被覆層の非粘着性や基材に対する接着性を低下させたりすることなく、鮮明な模様(目盛り、文字、図形、装飾模様、これらの組み合わせ等)を形成することができる。したがって、本発明の製造方法は、炊飯ジャー内釜に水位目盛りを形成したり、あるいは鍋やフライパン等に目盛り、図形、文字などを形成するのに適用することができる。そして、本発明の非素樹脂被覆物は、目盛りや文字、装飾模様等が形成された炊飯器内釜、鍋、フライパンなどの分野に有用である。

【図面の簡単な説明】

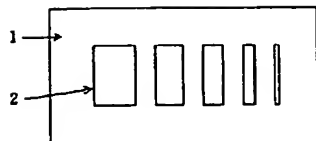
【図1】本発明の実施例で使用した銅箔製マスクの平面図である。

【図2】本発明の実施例により得られた模様が形成された非素樹脂被覆物の平面図である。

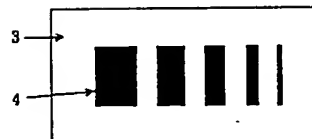
【符号の説明】

- 1 銅箔製マスク
- 2 穴
- 3 非素樹脂被覆物
- 4 黒色化した部分

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(S1)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/30			B 3 2 B 27/30	D
33/00			33/00	
B 4 1 M 5/26		7416-2H	B 4 1 M 5/26	V